

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что исследованный материал без окрашивающих добавок является рентгеноаморфным, а добавка РЗО в количестве 10 % не полностью растворяется в расплаве при варке стекла, что позволяет стабилизировать окраску стеклокристаллического материала при последующих тепловых обработках.

По результатам инфракрасной спектроскопии в результате анализа полос поглощения образца на основе дентина, определили наличие следующих соединений: ортоклаз, нефелин, микроклин, оксиды редкоземельных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкая И.К. Основы эстетической стоматологии. — Минск: Современная школа, 2005. — 332 с.
2. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Гайдук А.П. Использование редкоземельных элементов для производства цветного стекла. — Минск: Вышэйшая школа, 1982. — 118 с.
3. Попков В.А., Нестерова О.В., Решетняк В.Ю., Аверцева И.Н. Стоматологическое материаловедение. — М.: МЕДпресс-информ, 2006. — 320 с.

Поступила 02.03.2009 г.

УДК 536.46:544.452.2

### ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК АЛЮМИНИЯ

Г.В. Сакович, В.А. Архипов, А.Б. Ворожцов, А.Г. Коротких\*

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

\*Томский политехнический университет

E-mail: akor@k21.phtd.tpu.ru

*Приведены результаты экспериментального исследования процессов термического разложения и воспламенения нового класса твердых ракетных топлив, содержащих ультрадисперсный порошок алюминия и двойной окислитель на основе перхлората и нитрата аммония. Проведен анализ продуктов сгорания исследуемых смесевых твердых ракетных топлив. Обнаружено, что частичная замена перхлората аммония на нитрат аммония снижает температуру термического разложения, содержание конденсированных частиц и хлорсодержащих компонентов в продуктах сгорания твердых ракетных топлив.*

#### Ключевые слова:

Смесевое твердое топливо, ультрадисперсный порошок алюминия, нитрат аммония, перхлорат аммония, воспламенение, горение, продукты сгорания.

#### Введение

Современные смесевые твердые ракетные топлива в качестве окислителя содержат перхлорат аммония (ПХА)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Продукты сгорания таких смесевых твердых топлив (СТТ) включают токсичные хлористые компоненты. В связи с интенсификацией космической деятельности в прошлом десятилетии (запуск коммерческих спутников для решения проблем коммуникации, навигации, телевидения, метеорологии, и т. д.), а также с ужесточением экологических требований, проблема снижения количества токсичных продуктов сгорания СТТ очень важна [1].

Одно из многообещающих направлений в решении этой проблемы является использование в качестве окислителя нитрата аммония (НА)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  путем частичной или полной заменой перхлората аммония [2, 3]. Смесевые твердые ракетные топлива, основанные на двойном окислителе (ПХА+НА) имеют более низкие баллистические характеристики по сравнению с СТТ, содержащи-

ми только ПХА. Отсутствие компонентов хлора в продуктах сгорания и низкая цена НА позволяют создать дешевые и экологически безопасные СТТ.

Основным требованием, предъявляемым к СТТ для маршевых ракетных двигателей твердого топлива (бустеров), является обеспечение высоких энергетических характеристик (удельного импульса тяги, то есть отношения развиваемой двигателем тяги к массовому секунднему расходу топлива). Поскольку величина тяги пропорциональна корню квадратному из температуры горения топлива, то для повышения энергетических характеристик СТТ в их состав вводят до 18 % порошка металлов (в основном, порошка алюминия), температура горения которого достаточно высокая по сравнению с другими горючими компонентами и достигает 3800 К [4].

В представленной статье приведены результаты экспериментальных исследований процессов термического разложения и воспламенения алюминизированных СТТ, содержащих двойной окислитель с различным содержанием ПХА и НА. Проведен

анализ результатов исследований по термическому разложению, воспламенению и определению содержания конденсированных компонентов хлора в продуктах сгорания СТТ, основанных на полимерном горючем и двойном окислителе.

#### Техника эксперимента

Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ) проводились по стандартной методике [5] с использованием дериватографа Q-1500D (Венгрия). Исследуемый образец нагревался вместе со стандартным образцом (термически стабильным оксидом алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) со скоростью 10 К/мин. от 293 до 723 К (температуры полного химического преобразования рассматриваемых систем). В течение эксперимента регистрировались температуры исследуемого образца  $T$  и стандартного образца  $T_n$ ; аналогично, регистрировалось относительное изменение массы  $\Delta m/m_0 \cdot 100$  % исследуемого образца в течение процесса нагревания. Эксперименты проводились на открытом воздухе при атмосферном давлении. Для каждого состава проводилось по три экспериментальных измерения.

Для сравнительного анализа композиций использовали температуры начала разложения  $T_{bd}$  и начала интенсивного разложения  $T_{bid}$ , определенные кривыми ДТА и ТГ. Методика определения температур  $T_{bd}$  и  $T_{bid}$  обсуждалась в работе [5].

Воспламенение модельных композиций СТТ исследовалось при кондуктивном нагревании на металлической пластине [6] на открытом воздухе при атмосферном давлении в диапазоне температур 570...715 К.

Использовались цилиндрические образцы СТТ диаметром 10 и толщиной 5 мм, которые крепились к штоку, свободно перемещаемому в вертикальном направлении. Прут имел массу, гарантирующую хорошую воспроизводимость эксперимента (~0,35 кг). Момент воспламенения фиксировался по появлению пламени. В качестве времени задержки зажигания рассматривался интервал времени от момента контакта с горячей пластиной до момента появления видимого пламени. Время задержки воспламенения измерялось с помощью секундомера с погрешностью  $\pm 0,2$  с. Различие во времени задержки воспламенения в 3–6 параллельных опытах (в зависимости от воспроизводимости) не превышало 15 %.

Для измерения времени задержки воспламенения при лучистом подводе тепла к СТТ использовалась установка «Уран-1» [6]. Излучение от ксеноновой лампы фокусировалось эллиптическим отражателем в пятно диаметром 12 мм.

Интенсивность теплового потока измерялась медным калориметром; ошибка измерения не превышала 10 %. Коэффициент отражения исследуемых образцов определялся на шаровом фотометре в диапазоне длин волн 0,36...1,10 мкм.

Эксперименты проводились на открытом воздухе при атмосферном давлении. Момент появления пламени фиксировался фотоэлектрической системой.

Время задержки воспламенения определялось по появлению пламени и регистрировалось ионизирующим датчиком. Электроды ионизирующего датчика размещались на расстоянии 3...5 мм от поверхности образца.

#### Результаты экспериментов

Термическое разложение двойного окислителя

Типичные кривые ДТА и ТГ комбинированного окислителя показаны на рис. 1 (где значения температур  $T$  исследуемых образцов обозначены в характерных точках процесса).

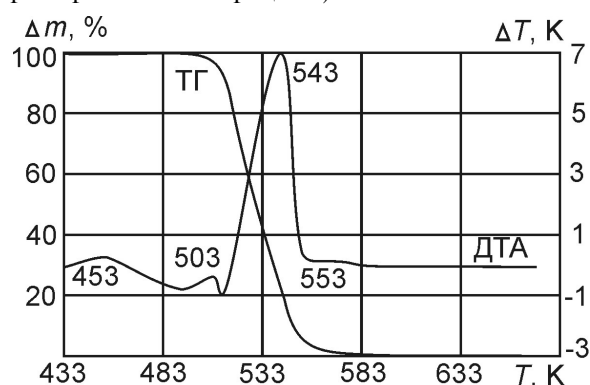


Рис. 1. Дифференциальный термический анализ смеси 80 % ПХА+20 % НА

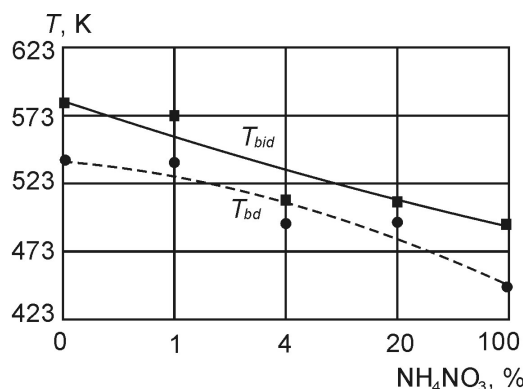
На рис. 1 показаны: кривая ТГ — интегральная кинетическая кривая, показывающая изменение массы образца; кривая ДТА, представляющая дифференциальную кинетическую кривую изменения разности температур  $\Delta T = T - T_n$ .

Исследование термического разложения двойных окислителей проводилось для пяти образцов, содержащих ПХА и НА в различном процентном соотношении. Составы исследуемых смесей окислителей приведен в табл. 1. Образцы массой  $m_0 = 200$  мг изготавливались простым перемешиванием компонентов (без прессования) — ПХА со средним размером частиц 50...100 мкм и НА со средним размером частиц 50...100 мкм. Насыпная плотность образцов составляла 1,73...1,95 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 1. Составы исследуемых окислителей

№ образца	Содержание компонентов, мас. %	
	ПХА	НА
1	100	0
2	99	1
3	96	4
4	80	20
5	0	100

Значения температур  $T_{bd}$  и  $T_{bid}$ , осредненные по нескольким опытам для рассматриваемых композиций, приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость температуры начала  $T_{bd}$  и начала интенсивного разложения  $T_{bid}$  двойного окислителя от содержания НА

Анализ полученных результатов показал, что добавка НА в ПХА в количестве 1...20 мас. % приводит к уменьшению температуры начала окисления. При добавке 1 мас. % НА в ПХА температуры начала и конца экзотермического разложения не отличаются от соответствующих температур для чистого ПХА. Химический процесс заканчивается при 683 К. Для смеси (96 % ПХА+4 % НА) температура начала термического разложения уменьшается на 45 К. Для смеси (80 % ПХА+20 % НА) температура начала термического разложения уменьшается на 80 К. Химический процесс заканчивается при 553 К.

Объяснить полученные данные возможно следующим: при разложении НА выделяется оксид азота, который является катализатором распада ПХА. В результате, реакция химического разложения двойного окислителя переходит в область более низких температур.

Термическое разложение смесевых твердых топлив

Исследовались модельные составы СТТ на основе двойного окислителя (40,8 мас. % ПХА+27,2 мас. % НА), содержащие 5 мас. % порошка алюминия с различным размером частиц (Алех — образец № 6 и АСД-4 — образец № 7). Среднемассовый размер частиц исследуемых порошков алюминия: для АСД-4  $d_{43}=8,57$  мкм; для Алех  $d_{43}=0,13$  мкм. В качестве полимерного горючего-связующего использовался инертный каучук СКДМ-80 в количестве 27 мас. %.

Коэффициент избытка окислителя модельных образцов СТТ составлял 0,354. Опыты проводились на открытом воздухе при атмосферном давлении. Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева для каждого образца составляла 5 К/мин. Масса каждого образца составляла 0,1 г.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. До 473 К оба образца СТТ разлагались фактически одинаково. Интенсивное разложение образцов СТТ на основе двойного окислителя, содержащего ультрадисперсный порошок алюминия Алех происходило при температуре 483 К, которая

являлась меньшей, чем для образцов СТТ на основе чистого ПХА (значение температуры интенсивного разложения  $T_{bid} \sim 563$  К [6]).

**Таблица 2.** Температуры разложения исследуемых образцов СТТ на двойном окислителе

№ образца	Температуры разложения, К			
	$T_{bd}$	$T_{0,1d}$	$T_{0,5d}$	$T_{bid}$
6	388	453	483	483
7	389	453	478	582

Здесь  $T_{0,1d}$ ,  $T_{0,5d}$  — температуры 10 %-го и 50 %-го разложения СТТ.

Время задержки воспламенения СТТ

Для образцов № 6, 7 измерялось время задержки воспламенения СТТ на основе двойного окислителя при кондуктивном подводе тепла от нагретой пластины на открытом воздухе при атмосферном давлении. Цилиндрические образцы прижимались к нагретой пластине с усилием  $\sim 1,28$  Н. Температура поверхности пластины изменялась в диапазоне 663...783 К. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Время задержки воспламенения исследуемых образцов СТТ на двойном окислителе в зависимости от температуры поверхности блока, с

№ образца	Время задержки воспламенения при температуре поверхности блока					
	668 К	677 К	698 К	723 К	741 К	783 К
6	13,0	6,5	4,2	2,2	1,8	1,2
7	14,5	7,4	5,0	2,7	2,0	1,6

Из представленных результатов видно, что образцы СТТ на основе двойного окислителя, содержащие ультрадисперсный порошок Алех, воспламеняются быстрее, чем с микронным порошком алюминия АСД-4. Присутствие НА в исследуемых образцах топлив по существу уменьшает температуру воспламенения СТТ по сравнению с СТТ, содержащими только ПХА. Эндотермическое разложение НА уменьшает воспламеняемость топлив на основе двойных окислителей.

Подобные тенденции уменьшения времени задержки воспламенения были получены для исследуемых образцов при лучистом нагреве на установке «Уран-1».

Анализ продуктов сгорания СТТ

Исследования по сжиганию образцов СТТ проводились в бомбе постоянного давления (диаметр 200 и высота 400 мм) со вставленным специальным кварцевым отборником и вентилем для регулируемого сброса давления, который позволяет проводить медленный сброс давления и обеспечивает полноту отбора конденсированной фазы продуктов сгорания [1]. Сжигались цилиндрические образцы СТТ диаметром 10 и высотой 35...40 мм, изготовленные методом проходного прессования.

Исследовались составы СТТ, содержащие чистый ПХА и двойной окислитель (ПХА+НА). Использовался ПХА с размером частиц менее 50 мкм и НА с размером частиц менее 100 мкм. Коэффициент избытка окислителя рассматриваемых систем равен 0,43. В качестве горючего-связующего использовали термостойкий бутилкаучук.

Образцы СТТ помещали в бомбу постоянного давления таким образом, что исследуемый образец сгорал внутри сборника. Собранные конденсированные продукты сгорания высушивали до постоянной массы и определяли содержание сажи и водорастворимой составляющей твердых продуктов сгорания – хлорида аммония. Определяли содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания по формуле

$$z = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100, \text{ мас. \%}$$

Погрешность измерения массы составляет 0,002 г. Относительная погрешность определения  $z$  при значении доверительной вероятности 0,95 не превышает 10 %. Подробно методика эксперимента изложена в [7].

Результаты экспериментальных исследований по горению, проведенных при значениях давления 2 и 6 МПа, характерных для реальных условий горения СТТ в двигателе, представлены в табл. 4 и на рис. 3.

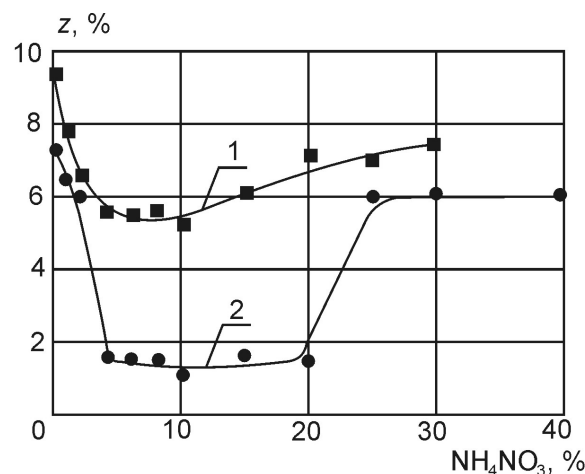
**Таблица 4.** Состав конденсированных продуктов сгорания СТТ на двойном окислителе

Состав окислителя, мас. %		Состав конденсированных продуктов сгорания, мас. %			
ПХА	НА	$p=2$ МПа		$p=6$ МПа	
		Сажа	NH <sub>4</sub> Cl	Сажа	NH <sub>4</sub> Cl
100	0	57,0	43,0	46,0	54,0
96	4	40,0	60,0	30,0	70,0
90	10	38,0	62,0	30,0	70,0

Введение в состав окислителя 4...10 мас. % НА приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания при давлении в бомбе постоянного давления 2 МПа на 70 %, а при 6 МПа – в 4,9 раза. При добавлении в окислитель 4 мас. % НА резко уменьшается содержание конденсированных продуктов сгорания. Их количество остается приблизительно постоянным, если вводить 4...10 мас. % НА.

При введении в окислитель свыше 10 мас. % НА количество конденсированных продуктов сгорания вновь увеличивается. Полученные результаты можно объяснить тем, что при разложении НА образуются оксиды азота, которые в небольшом количестве являются катализаторами разложения и горения СТТ. Если содержание НА в окислителе растет, следовательно растет количество образующихся оксидов азота, то в соответствии с полученными результатами можно предположить понижение их каталитической способности. Следует отме-

тить, что повышение содержания НА в окислителе свыше 10 мас. %, приводит к недогоранию топлива и, как следствие, к увеличению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания. При давлении 6 МПа описанный эффект проявляется сильнее, что можно объяснить более полным, чем при 2 МПа протеканием реакции, так как наряду с давлением увеличивается температура и скорость реакции горения.



**Рис. 3.** Зависимость содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания от содержания НА в составе СТТ при давлении: 1) 2; 2) 6 МПа

Содержание газообразных хлорсодержащих веществ в продуктах сгорания смесевых твердых топливах определялось с помощью программы «Астра», которая прошла апробацию и успешно используется в термодинамических расчетах равновесного состава продуктов сгорания. Данные о составе хлорсодержащих газообразных веществ в продуктах сгорания СТТ в зависимости от состава окислителя приведены в табл. 5. В таблице показано процентное содержание газообразных веществ от общего количества продуктов сгорания.

**Таблица 5.** Состав газообразных хлорсодержащих веществ в продуктах сгорания СТТ

Продукты	Содержание хлорсодержащих продуктов, мас. %	
	ПХА	90 % ПХА + 10 % НА
HCl	29,860	26,360
Cl <sub>2</sub>	0,920	0,180
ClO	0,005	0,002
HClO	0,030	0,020
Итого	30,815	26,562

Частичная замена ПХА на НА наряду со снижением содержания конденсированных продуктов сгорания приводит к снижению содержания хлорсодержащих газообразных веществ в продуктах сгорания, что подтверждается данными термодинамического расчета равновесного состава продуктов сгорания по методике [8] и экспериментальными данными, полученными с помощью газового анализатора. В продуктах сгорания СТТ находится значительное количество таких хлорсодержащих

веществ, как соляная кислота  $\text{HCl}$ , молекулярный хлор  $\text{Cl}_2$ , оксид хлора (II)  $\text{ClO}$  и хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$ .

Таким образом, суммарное содержание газообразных хлорсодержащих веществ уменьшается на 15 %. Существенно снижается содержание исходного хлора, в 5 раз, что уменьшает возможность влияния продуктов сгорания на смешанном окислителе на озоновый слой Земли.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал целесообразность использования двойных окислителей в смесевых ракетных твердых топливах путем частичной замены перхлората аммония на нитрат аммония (до 10 мас. %), что приводит к существенному уменьшению количества конденсированных и газообразных хлорсодержащих продуктов сгорания.

### Выводы

1. Исследованы особенности процессов термического разложения и воспламенения смесевых твердых топлив, содержащих ультрадисперсный порошок алюминия и двойной окислитель на основе перхлората и нитрата аммония.
2. Показано, что:
  - Добавка 1...20 мас. % нитрата аммония к перхлорату аммония приводит к уменьшению температуры начала термического разложения двойного окислителя.
  - Температура термического разложения смесевых твердых топлив с двойным окислителем меньше, чем смесевых твердых топлив, содержащих чистый перхлорат аммония.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую среду: Справочное пособие / Под ред. В.В. Алдушина, С.И. Козлова, А.В. Петрова. — М.: АНКИЛ, 2000. — 600 с.
2. Kondrikov B.N., Annikov V.E., De Luca L.T. Combustion of Ammonium Nitrate Compositions // Proc. of the 29<sup>th</sup> Intern. Annual Conf. of ICT. — Karlsruhe, FRG, 1998. — P. 161.3–161.15.
3. De Luca L.T., Galfetti L., Severini F. et al. Ballistic Properties of Solid Rocket Propellants Based on Dual-Oxidizer (Ammonium Perchlorate and Ammonium Nitrate) Mixtures // Progress in Combustion and Detonation. — Moscow: TORUS PRESS Ltd, 2004. — P. 151–152.
4. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972. — 294 с.

- Время задержки воспламенения алюминированных смесевых твердых топлив, содержащих двойной окислитель, снижается с уменьшением размера частиц алюминия.
- Добавка к смесевым твердым топливам, содержащим перхлорат аммония небольшого количества нитрата аммония (до 10 мас. %) (путем частичной замены перхлората аммония) приводит к существенному уменьшению количества конденсированных и газообразных хлорсодержащих продуктов сгорания.
- Эффект снижения содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания проявляется сильнее при увеличении давления в камере сгорания в диапазоне 2...6 МПа. Это связано с увеличением полноты сгорания, температуры горения и скорости химических реакций с ростом давления.

3. Сделан вывод о том, что снижение содержания хлорсодержащих веществ в продуктах сгорания топлив за счет частичной замены перхлората аммония на нитрат аммония при минимальном изменении удельного импульса и максимальной температуры продуктов сгорания возможно при содержании не более 10 мас. % НА от массы окислителя в смесевом твердом топливе.

*Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № 2008-3-1.3-26.01-007 по теме «Полимерные нанокмпозиты повышенной эффективности для двигательных установок и газогенераторов различного назначения» выполняемой в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы».*

5. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
6. Arkhipov V.A., Vorozhtsov A.B., Korotkikh A.G. et al. Productions of Ultra-Fine Powders and their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2003. — V. 28. — № 5. — P. 319–333.
7. Архипов В.А., Козлов Е.А., Савельева Л.А. и др. О возможности снижения содержания аэрозольных частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив // Оптика атмосферы и океана. — 2005. — Т. 18. — № 5–6. — С. 517–519.
8. Соркин Р.Е. Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе. — М.: Наука, 1967. — 368 с.

Поступила 15.01.2009 г.